

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-104633

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 2 F 1/1337

C 0 8 G 73/10

C 0 9 K 19/56

識別記号

5 2 5

F I

G 0 2 F 1/1337

C 0 8 G 73/10

C 0 9 K 19/56

5 2 5

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-281422

(22) 出願日 平成8年(1996)10月2日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 保田 慶友

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 河村 繁生

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 西川 通則

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

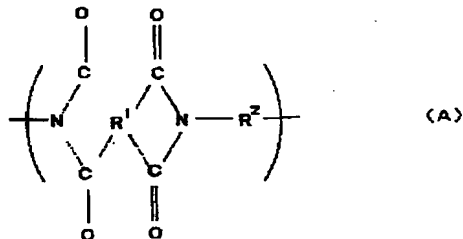
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 液晶の配向性が良好で、液晶セルの電圧印加時の残像消去時間が短い液晶表示素子を与え得る液晶配向剤を提供する。

【解決手段】 イミド基以外の窒素を含有する一般式 A の繰り返し単位を有し、かつ固有粘度  $[\eta]_{inh}$  (N-メチルピロリドン溶媒中、濃度 0.5 g/dl、30℃で測定) が 0.05~1.0 dl/g である可溶性イミド化重合体を含有する液晶配向剤。

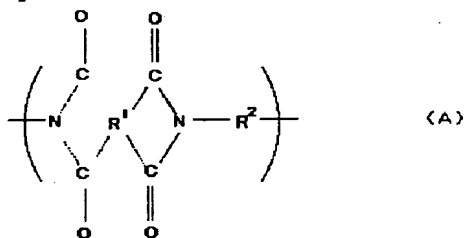


(R<sup>1</sup> は 4 価の有機基であり、R<sup>2</sup> は窒素を有する 2 価の有機基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (A) で示される繰り返し単位を有し、かつ固有粘度  $[\eta]_{inh}$  (但し、N-メチルピロリドン溶媒中、濃度 0.5 g/dl、30℃で測定) が 0.05~1.0 dl/g であるイミド化重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤。

## 【化 1】



(式中、 $R^1$  は 4 価の有機基であり、 $R^2$  は窒素原子を有する 2 価の有機基である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低温焼成が可能で、液晶セルに組み込んだときに液晶セルの電圧印加時の残像消去時間の短い液晶配向膜を形成しうる液晶配向剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、正の誘電異方性を有するネマチック型液晶を、ポリイミドなどからなる液晶配向膜を有する透明電極付き基板上にサンドイッチ構造にし、液晶分子の長軸が基板間で 90 度連続的に捻れるようにしてなる TN (Twisted Nematic) 型液晶セルを有する液晶表示素子 (TN 型液晶表示素子) が知られている。この TN 型液晶表示素子における液晶の配向は、ラビング処理が施された液晶配向膜により形成されている。また最近では、コントラスト及び視角依存性に優れた液晶表示素子である STN (Super Twisted Nematic) 型液晶表示素子が開発されている。STN 型液晶表示素子は、液晶としてネマチック型液晶に光学活性物質であるカイラル剤をブレンドしたものをを用い、液晶分子の長軸を基板間で 180 度以上連続的に捻ることにより生じる複屈折効果を利用するものである。この TN 型および STN 型液晶表示素子における液晶の配向は、通常、ラビング処理が施された液晶配向膜により形成されるが、電圧印加時に液晶配向膜面にイオン性電荷が吸着し、残像が生じるため、十分なコントラストが得られないという問題点を有している。この際、残像が消去されるまでの時間 (以下、「残像消去時間」ともいう。) は用途などにより異なるが、直流電圧 10V を 1 時間印加した場合において 5 秒以下程度が好ましい。

## 【0003】

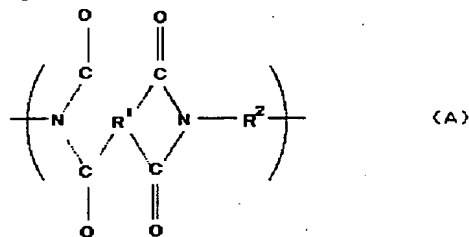
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、低温焼成が可能であり、液晶の配向性が良好で、液晶セルの印加時の残像消去時間の短い液晶配向膜を形成しうる液

晶配向剤を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記式 (A) で示される繰り返し単位を有し、かつ固有粘度  $[\eta]_{inh}$  (但し、N-メチルピロリドン溶媒中、濃度 0.5 g/dl、30℃で測定。以下、同じ。) が 0.05~1.0 dl/g であるイミド化重合体を含有することを特徴とする液晶配向剤によって達成することができる。

## 【化 2】



【0005】 (式中、 $R^1$  は 4 価の有機基であり、 $R^2$  は窒素原子を有する 2 価の有機基である。)

## 【0006】

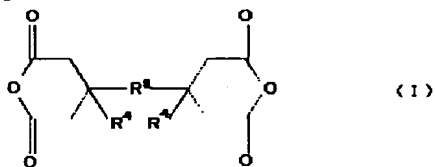
【発明の実施形態】 以下、本発明を詳述する。本発明の液晶配向剤は、上記式 (A) で示される繰り返し単位 (以下、「特定繰り返し単位」ともいう。) を、イミド化重合体に対して、通常 5~100 モル%、好ましくは 50~100 モル% 含有する。特定繰り返し単位の割合が 5 モル% 未満では所期の残像特性が発揮されない場合がある。本発明の液晶配向剤は、(1) 特定繰り返し単位のみを有する構造のイミド化重合体、(2) 特定繰り返し単位とそれ以外の繰り返し単位とを有するランダムまたはブロック共重合体、(3) 特定繰り返し単位を有するイミド化重合体と特定繰り返し単位を有さないイミド化重合体との混合物などによって構成され、該イミド化重合体は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させて得られたポリアミック酸を脱水閉環することによって合成される。

【0007】 [テトラカルボン酸二無水物] 上記ポリアミック酸の合成に用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジクロロ-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフラン

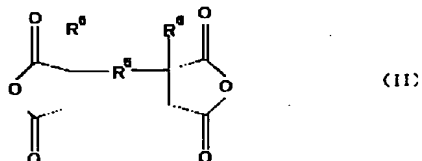
テトラカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] -フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] -フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] -フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-7-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] -フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-エチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] -フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) -ナフト [1, 2-c] -フラン-1, 3-ジオン、5- (2, 5-ジオキソテトラヒドロフラル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ピシクロ [2, 2, 2] -オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、下記式 (I) ~ (II) で表される化合物などの脂環式テトラカルボン酸二無水物；

【0008】

【化3】



(I)



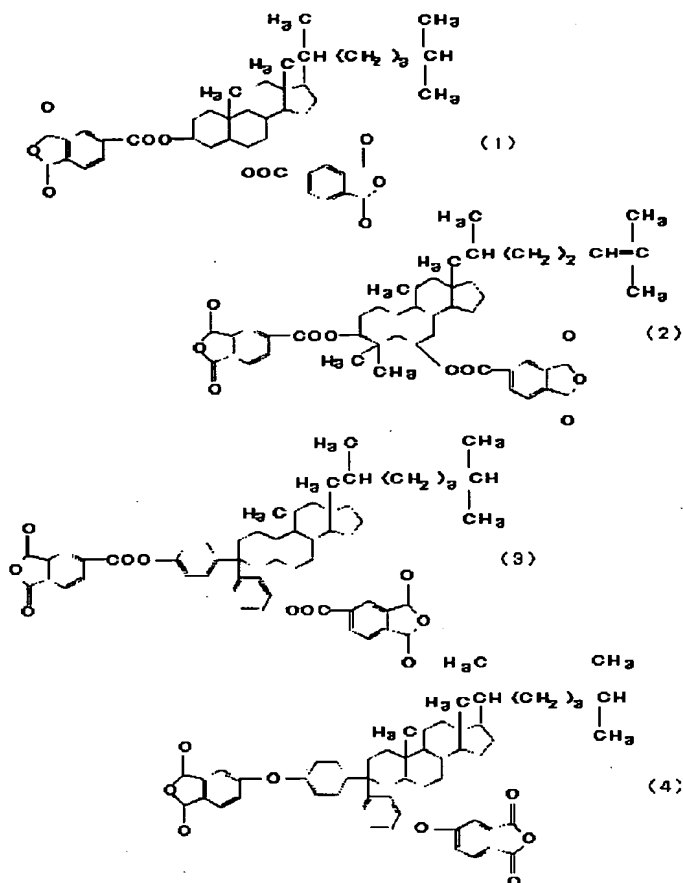
(II)

【0009】 (式中、 $R^3$  および  $R^5$  は芳香環を有する2価の有機基を示し、 $R^4$  および  $R^6$  は水素原子またはアルキル基を示し、複数存在する  $R^4$  および  $R^6$  は、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0010】ブタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (フタル酸) フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、m-フェニレン-ビス (トリフェニルフタル酸) 二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) -4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) -4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、エチレングリコール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、プロピレングリコール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 4-ブタンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 6-ヘキサジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、1, 8-オクタンジオール-ビス (アンヒドロトリメリテート)、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン-ビス (アンヒドロトリメリテート)、下記式 (1) ~ (4) で表される化合物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物を挙げるができる。これらは1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0011】

【化4】

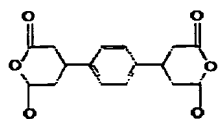


【0012】これらのうち、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5, 8-ジメチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、上記式(1)で表される化合物のうち下記式(5)~(7)で表される化合物および上記式(11)で表される化合物のうち下記式(8)で表される化合物などの脂環式テトラカルボン酸二無水物が、良好な液晶配向性を発現させることができる観点から好ましく、特に好ましいものとして、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカ

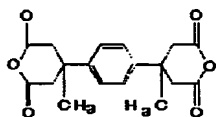
ルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンおよび下記式(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0013】

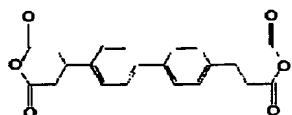
【化5】



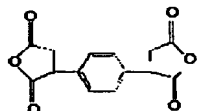
(5)



(6)



(7)

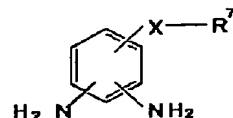


(8)

【0014】＜ジアミン化合物＞上記ポリアミク酸の合成に用いられるジアミン化合物は、分子内に2つの1級アミノ基および該1級アミノ基以外の窒素原子を有するジアミン化合物（以下、「特定ジアミン化合物」ともいう。）である。とりわけ、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピペリジン環、ピペラジン環などの、窒素原子を含む環構造を有するジアミン化合物が好ましい。例えば、2, 3-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、5, 6-ジアミノ-2, 3-ジシアノピラジン、5, 6-ジアミノ-2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2, 4-ジアミノ-6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、2, 4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メトキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、4, 6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-5-フェニルチアゾール、2, 6-ジアミノプリン、5, 6-ジアミノ-1, 3-ジメチルウラシル、3, 5-ジアミノ-1, 2, 4-トリアゾール、6, 9-ジアミノ-2-エトキシアクリジンラクテート、3, 8-ジアミノ-6-フェニルフェナントリジン、1, 4-ジアミノピペラジン、3, 6-ジアミノアクリジン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルアミンおよび下記式(III)～(VI)で表される化合物などを挙げることができる。

【0015】

【化6】

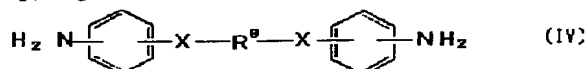


(III)

【0016】(式中、R<sup>7</sup> は、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピペリジン環およびピペラジン環から選ばれる窒素原子を含む環構造を有する1価の有機基を示し、Xは、単結合または2価の有機基を示す。)

【0017】

【化7】



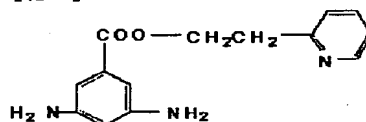
(IV)

【0018】(式中、R<sup>8</sup> は、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピペリジン環およびピペラジン環から選ばれる窒素原子を含む環構造を有する2価の有機基を示し、Xは、単結合または2価の有機基を示し、複数存在するXは、同一でも異なってもよい。)

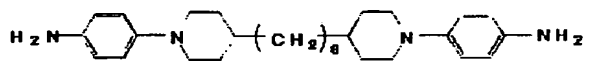
【0019】これらのうち、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、3, 6-ジアミノアクリジンおよび上記式(II)で表される化合物のうち下記式(9)で表される化合物および上記式(IV)で表される化合物のうち下記式(10)で表される化合物が、特に良好な液晶配向性を示すことから好ましい。これらは、1種単独または2種以上組み合わせ用いることができる。

【0020】

【化8】



(9)



(10)

【0021】本発明においては、特定繰返し単位以外の繰返し単位を構成する成分として、他のジアミン化合物を併用することができる。かかる他のジアミン化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミ

ノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロアントラセン、2,7-ジアミノフルオレン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、1,4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニルなどの芳香族ジアミン；

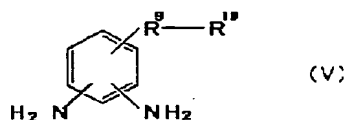
【0022】1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミ

ン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0<sup>2,7</sup>]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などの脂肪族および脂環式ジアミン；

【0023】下記式(V)で表されるモノ置換フェニレンジアミン類；下記式(VI)で表されるジアミノオルガノシロキサン；

【0024】

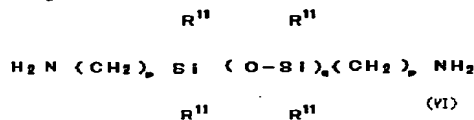
【化9】



【0025】(式中、R<sup>9</sup>は、-O-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-および-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R<sup>10</sup>は、ステロイド骨格またはトリフルオロメチル基を有する1価の有機基を示す。)

【0026】

【化10】

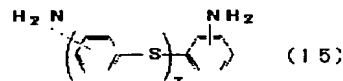
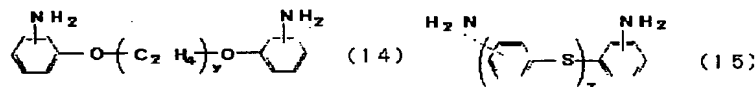
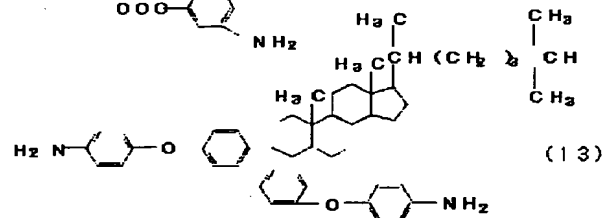
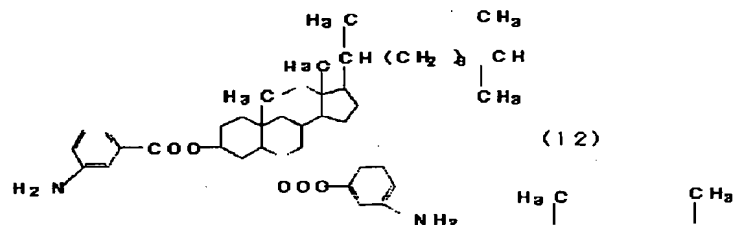
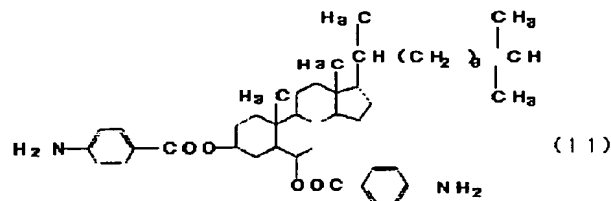


【0027】(式中、R<sup>11</sup>は炭素数1~12の炭化水素基を示し、複数存在するR<sup>11</sup>は、それぞれ同一でも異なってもよく、pは1~3の整数であり、qは1~20の整数である。)

【0028】下記式(11)~(15)で表される化合物などを挙げることができる。これらのジアミン化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせ用いることができる。

【0029】

【化11】



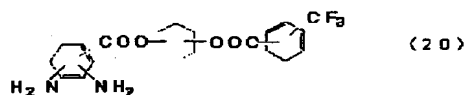
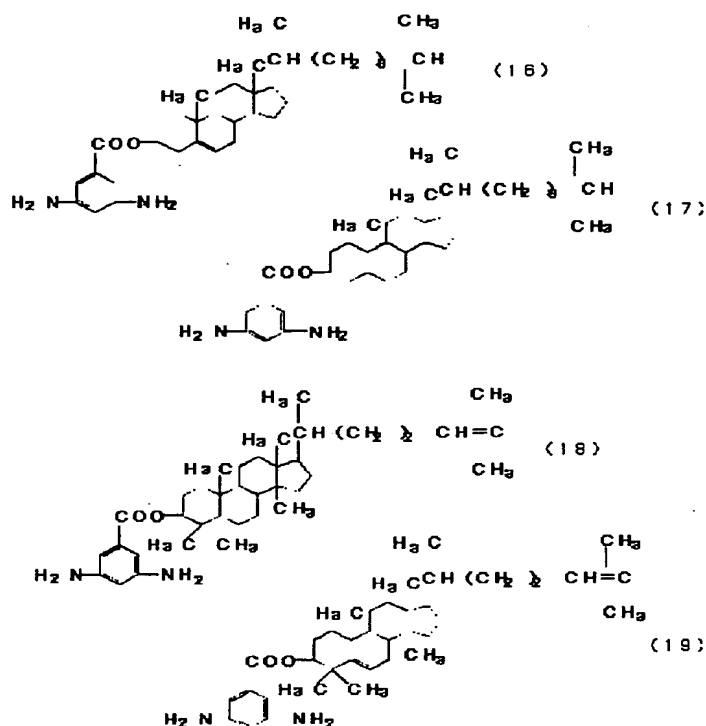
【0030】(式中、 $y$ は2~12の整数であり、 $z$ は1~5の整数である。)

【0031】これらのうち、 $p$ -フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,5-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノフルオレン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-( $p$ -フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)

ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、上記式(11)~(15)で表される化合物、上記式(V)で表される化合物のうち下記式(16)~(20)で表される化合物が好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。また、これらジアミンは市販品をそのまま使用しても、還元して使用してもよい。

【0032】

【化12】



【0033】本発明の液晶配向剤において、最も好ましいテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との組み合わせとしては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンおよび上記式(5)で表される化合物から選ばれる脂環式テトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリミジン、3, 6-ジアミノアクリジンおよび上記式(9)~(10)で表される化合物から選ばれる特定ジアミン化合物およびp-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ビスアニリン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス

(4-アミノフェノキシ)ビフェニルおよび上記式(11)~(20)で表される化合物から選ばれるその他の芳香族ジアミン化合物の組み合わせが挙げられる。該組み合わせにおける特定ジアミン化合物の使用割合は、全ジアミン化合物に対して、5~80モル%が好ましい。

【0034】[ポリアミック酸の合成]ポリアミック酸の合成反応に供されるテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物の使用割合は、ジアミン化合物に含まれる1級アミノ基1当量に対して、テトラカルボン酸二無水物の酸無水物基が0.2~2当量となる割合が好ましく、より好ましくは0.3~1.2当量となる割合である。ポリアミック酸の合成反応は、有機溶媒中で、通常0~150℃、好ましくは0~100℃の反応温度で1~48時間にわたって行われる。上記有機溶媒としては、反応で生成する反応物を溶解しうるものであれば特に制限はない。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミドなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系溶媒を挙げることができる。有機溶媒の使用量は、通常、テトラカルボン酸二無水物およびジアミン化合物の総量が、反応溶液の全量に対して0.1~30重量%

になるようにするのが好ましい。なお、上記有機溶媒には、ポリアミク酸の貧溶媒であるアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類などを、生成するポリアミク酸が析出しない範囲で併用することができる。かかる貧溶媒の具体例としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、ジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールメチルフェニルエーテル、エチレングリコールエチルフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-エチル-3-メトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシブタノール、2-エチル-2-メトキシブタノール、3-メチル-3-エトキシブタノール、3-エチル-3-エトキシブタノール、2-メチル-2-メトキシブタノール、2-エチル-2-エトキシブタノール、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを挙げることができる。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0035】以上のようにして、ポリアミク酸を溶解してなる反応溶液が得られる。反応溶液を貧溶媒に注いでポリアミク酸を析出させ、析出したポリアミク酸を再び有機溶媒に溶解させ、次いで貧溶媒で析出させる工程を1回または数回行うことにより、ポリアミク酸を精製することができる。

【0036】また、該ポリアミク酸から得られるイミド化重合体の分子量調節、基板への塗布性改善などの目

的で、ポリアミク酸合成時に酸一無水物またはモノアミン化合物を添加して得られた末端修飾型のポリアミク酸を、イミド化重合体の前駆体として用いることもできる。上記酸一無水物としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、n-デシルサクシニク酸無水物、n-ドデシルサクシニク酸無水物、n-テトラデシルサクシニク酸無水物、n-ヘキサデシルサクシニク酸無水物、n-オクタデシルサクシニク酸無水物などが挙げられる。また、上記モノアミンとしては、例えばアニリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、n-ウンデシルアミン、n-ドデシルアミン、n-トリデシルアミン、n-テトラデシルアミン、n-ペンタデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-ヘプタデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-エイコシルアミンなどを挙げることができる。

【0037】[イミド化重合体] 本発明の液晶配向剤を構成するイミド化重合体は、上記ポリアミク酸を脱水閉環することにより調製することができる。ポリアミク酸の脱水閉環は、(i) 上記ポリアミク酸を加熱することにより、または(ii) ポリアミク酸を有機溶媒に溶解し、この溶液中に脱水剤およびイミド化触媒を添加し必要に応じて加熱することにより行われる。上記

(i) の反応において、反応温度は、通常60~250℃、好ましくは100~170℃である。反応温度が60℃未満では脱水閉環反応が十分に進行せず、反応温度が250℃を越えると得られるイミド化重合体の分子量が低下することがある。上記(ii) の反応において、反応温度は、通常0~180℃、好ましくは60~150℃である。脱水剤としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物を用いることができる。また、イミド化触媒としては、例えばピリジン、コリジン、ルチジン、トリエチルアミンなどの第3級アミンを用いることができるが、これらに限定されるものではない。脱水剤の使用量は、ポリアミク酸の繰返し単位1モルに対して1.5~2.0モルとするのが好ましい。また、イミド化触媒の使用量は、使用する脱水剤1モルに対し、0.5~1.0モルとするのが好ましい。なお、本発明の液晶配向剤を構成するイミド化重合体は、重合体の一部が脱水閉環されずにアミク酸構造を有するものを用いることもできる。その場合、上述したように、イミド化重合体に対する特定繰返し単位の割合は、通常5モル%以上、好ましくは50モル%以上である。また、本発明に用いられるイミド化重合体の好ましいイミド化率は、80%以上である。

【0038】[液晶配向剤] 本発明の液晶配向剤は、上記イミド化重合体を有機溶媒に溶解させて得られる。本発明の液晶配向剤におけるイミド化重合体の含有割合

は、粘性、揮発性などを考慮して選択されるが、好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは1~10重量%の範囲とされる。すなわち、イミド化重合体溶液からなる液晶配向剤は、印刷法、スピンコート法などにより基板表面に塗布され、次いで、これを乾燥することにより、液晶配向膜となる被膜が形成されるが、イミド化重合体の含有割合が0.1重量%未満である場合には、この塗膜の膜厚が過少となって良好な液晶配向膜を得ることができない場合があり、20重量%を越える場合には、塗膜の膜厚が過大となって良好な液晶配向膜を得難く、また、液晶配向剤の粘度が増大して塗布特性に劣るものとなる場合がある。イミド化重合体を溶解させる有機溶媒としては、イミド化重合体を溶解できるものであれば特に制限されるものではなく、例えばポリアミク酸の合成反応や脱水閉環反応に用いられるものとして例示した溶媒を挙げることができる。また、ポリアミク酸の合成反応の際に併用することができるものとして例示した貧溶媒も適宜選択して併用することができる。

【0039】本発明の液晶配向剤には、イミド化重合体と塗布される基板表面との接着性を向上させる観点から、官能性シラン含有化合物やエポキシ化合物が含有されていてもよい。官能性シラン含有化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エトキシカルボニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、N-トリメトキシシリルプロピルトリエチレントリアミン、10-トリメトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、10-トリエトキシシリル-1,4,7-トリアザデカン、9-トリメトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、9-トリエトキシシリル-3,6-ジアザノニルアセテート、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(オキシエチレン)-3-アミノプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。また、エポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-

-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、2,2-ジブromネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,3,5,6-テトラグリシジル-2,4-ヘキサンジオール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルアミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン、ジグリシジルトリブromアニリンなどを挙げるることができる。

【0040】[液晶表示素子] 本発明の液晶配向剤を用いて得られる液晶表示素子は、例えば次の方法によって製造することができる。

(1) パターニングされた透明導電膜が設けられた基板の透明導電膜側に、本発明の液晶配向剤を、例えばロールコーター法、スピンナー法、印刷法などの方法によって塗布し、次いで塗布面を加熱することにより被膜を形成する。ここに基板としては、例えばフロートガラス、ソーダガラスなどのガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネートなどのプラスチックフィルムなどからなる透明基板を用いることができる。基板の一面に設けられた透明導電膜としては、 $\text{SnO}_2$ からなるNE-SA膜、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ からなるITO膜などを用いることができ、これらの透明導電膜のパターニングには、フォトリソグラフィ法、予めマスクを用いる方法などが用いられる。液晶配向剤の塗布に際しては、基板及び透明導電膜と塗膜との接着性をさらに良好にするために、基板及び透明導電膜上に、予め官能性シラン含有化合物、チタネートなどを塗布することもできる。また焼成温度は、通常80~250℃、好ましくは120~200℃である。形成される被膜の膜厚は、通常、0.001~1μm、好ましくは0.005~0.5μmである。

【0041】(2) 形成された被膜は、ナイロンなどの合成繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦るラビング処理を行うことにより、液晶分子の配向能が被膜に付与されて液晶配向膜となる。また、ラビング処理による方法以外に、被膜表面に偏光紫外線を照射して配向能を付与する方法や、一軸延伸法、ラングミュア・プロジェクション法などで被膜を得る方法などにより、液晶配向膜を形成することもできる。なお、ラビング処理時に発生する微粉末(異物)を除去して表面を清浄な状態とするために、形成された液晶配向膜をイソプロピルアルコールなどによって洗浄することが好ましい。また、本発明の液晶配向剤により形成された液晶配向膜に、例えば特開平6-222366号公報や特開平6-281937号公報に示されているような、紫外線を部分的に

照射することによってプレチルト角を変化させるような処理、あるいは特開平 5-107544 号公報に示されているような、ラビング処理された液晶配向膜上にレジスト膜を部分的に形成し、先行のラビング処理とは異なる方向にラビング処理を行った後、前記レジスト膜を除去して、液晶配向膜の配向能を変化させるような処理を行うことによって、液晶表示素子の視界特性を改善することが可能である。

【0042】(3) 上記のようにして液晶配向膜が形成された基板を 2 枚作成し、それぞれの液晶配向膜におけるラビング方向が直交または逆平行となるように、2 枚の基板を間隙（セルギャップ）を介して対向させ、2 枚の基板の周辺部をシール剤を用いて貼り合わせ、基板の表面およびシール剤により区画されたセルギャップ内に液晶を充填し、充填孔を封止して液晶セルを構成する。そして、液晶セルの外表面、すなわち、液晶セルを構成するそれぞれの基板の他面側に、偏光板を、その偏光方向が当該基板の一面に形成された液晶配向膜のラビング方向と一致または直交するように貼り合わせることで、液晶表示素子が得られる。上記シール剤としては、例えば硬化剤およびスペーサーとしての酸化アルミニウム球を含有したエポキシ樹脂などを用いることができる。上記液晶としては、ネマティック型液晶、スメクティック型液晶を挙げることができ、その中でもネマティック型液晶が好ましく、例えばシッフベース系液晶、アゾキシ系液晶、ビフェニル系液晶、フェニルシクロヘキサン系液晶、エステル系液晶、ターフェニル系液晶、ビフェニルシクロヘキサン系液晶、ピリミジン系液晶、ジオキサン系液晶、ピシクロオクタン系液晶、キュバン系液晶などが用いられる。また、これらの液晶に、例えばコレステルクロライド、コレステリルノナエート、コレステリルカーボネートなどのコレステリック液晶や商品名「C-15」、「CB-15」（メルク社製）として販売されているようなカイラル剤などを添加して使用することもできる。さらに、p-デシロキシベンジリデン-p-アミノ-2-メチルブチルシナメートなどの強誘電性液晶も使用することができる。また、液晶セルの外側に使用される偏光板としては、ポリビニルアルコールを延伸配向させながら、ヨウ素を吸収させた H 膜と呼ばれる偏光膜を酢酸セルロース保護膜で挟んだ偏光板、または H 膜そのものからなる偏光板などを挙げることができる。

#### 【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、以下の実施例および比較例により作製された各液晶表示素子について、①液晶表示素子の液晶配向性、②残像の消去時間について評価した。評価方法は以下のとおりである。

【液晶表示素子の液晶配向性】液晶表示素子に電圧をオ

ン・オフさせた時の液晶表示素子中の異常ドメインの有無を偏光顕微鏡で観察し、異常ドメインのない場合良好と判断した。

【残像消去時間】残像の消去時間は液晶セルに 10V 直流電圧を 1 時間印加した後電圧を OFF とし、目視で残像が消去するまでの時間を測定した。

【イミド化重合体のイミド化率】イミド化重合体を重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。得られた  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルのアミド基に起因する水素原子数と他の水素原子数の比から、イミド化率を算出した。

【0044】＜合成例 1＞1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン 42.08 g、p-フェニレンジアミン 8.69 g、上記式(16)で表される化合物 11.31 g および 2, 6-ジアミノピリジン 2.92 g を N-メチル-2-ピロリドン 260 g に溶解させ、室温で 24 時間反応させた。得られた反応溶液に、N-メチル-2-ピロリドン 950 g、ピリジン 52.9 g および無水酢酸 41 g をそれぞれ加え、80°C で脱水閉環反応を 3 時間行った後、反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度 1.49 dl/g、イミド化率 100% の重合体(1)を得た。

＜合成例 2＞1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン 40.87 g、p-フェニレンジアミン 5.63 g、上記式(16)で表される化合物 6.77 g、ジアミノジフェニルメタン 10.31 g および 2, 6-ジアミノピリジン 1.42 g を N-メチル-2-ピロリドン 260 g に溶解させ、室温で 24 時間反応させた。得られた反応溶液に、N-メチル-2-ピロリドン 900 g、ピリジン 41.1 g および無水酢酸 92.9 g をそれぞれ加え、80°C で脱水閉環反応を 3 時間行った後、反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度 1.4 dl/g、イミド化率 100% の重合体(2)を得た。

＜合成例 3＞合成例 1 において、2, 6-ジアミノピリジンの代わりに上記式(9)で表される化合物 6.88 g を用いた以外は合成例 1 と同様にして、固有粘度 1.5 dl/g、イミド化率 99% の重合体(3)を得た。

＜合成例 4＞合成例 1 において、2, 6-ジアミノピリジンの代わりに上記式(10)で表される化合物 10.87 g を用いた以外は合成例 2 と同様にして、固有粘度 1.4 dl/g、イミド化率 99% の重合体(4)を得た。

【0045】＜合成例 5＞2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 36.0 g、ジアミノジフェニルメタン 25.5 g および 2, 6-ジアミノピリジ

ン 3.5 g を N-メチル-2-ピロリドン 260 g に溶解させ、室温で 12 時間反応させた。得られた反応溶液に、N-メチル-2-ピロリドン 1000 g、ピリジン 63.5 g および無水酢酸 49.2 g をそれぞれ加え、110℃で脱水閉環反応を 3 時間行った後、反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度 1.29 dl/g、イミド化率 99% の重合体 (5) を得た。

＜合成例 6＞合成例 5 において、ジアミンとしてジアミノジフェニルメタン 19.1 g および 2,6-ジアミノピリジン 6.97 g を用いた以外は合成例 6 と同様にして、固有粘度 1.1 dl/g、イミド化率 99% の重合体 (6) を得た。

＜合成例 7＞合成例 5 において、2,6-ジアミノピリジンの代わりに 2,4-ジアミノピリミジン 3.5 g を用いた以外は合成例 6 と同様にして、固有粘度 1.0 dl/g、イミド化率 99% の重合体 (7) を得た。

【0046】＜合成例 8＞ピロメリット酸二無水物 42.07 g およびジアミノジフェニルメタン 30.95 g を N-メチル-2-ピロリドン 260 g に溶解させ、室温で 3 時間反応させた。反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度 1.80 dl/g、イミド化率 0% の重合体 (8) を得た。

＜合成例 9＞2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物 43.15 g および p-フェニレンジアミン 21.8 g を N-メチル-2-ピロリドン 260 g に溶解させ、室温で 6 時間反応させた。得られた反応溶液に、N-メチル-2-ピロリドン 1005 g、ピリジン 15.2 g および無水酢酸 19.6 g をそれぞれ加え、110℃で脱水閉環反応を 3 時間行った後、反応溶液を大量のメタノールに注いで沈澱、精製し、固有粘度 0.80 dl/g、イミド化率 40% の重合体 (9) を

得た。

【0047】＜実施例 1＞合成例 1 で得られた重合体 (1) 5 g を  $\gamma$ -ブチロラクトンに溶解させて、固形分濃度 4 重量% の溶液とし、この溶液を孔径 1  $\mu$ m のフィルターで濾過し、液晶配向剤を調製した。上記液晶配向剤を、液晶配向膜塗布用印刷機を用いて ITO 膜からなる透明電極付きガラス基板の上に塗布し、180℃で 1 時間焼成し、乾燥膜厚 0.05  $\mu$ m の塗膜を形成した。この塗膜にレーヨン製の布を巻き付けたロールを有するラビングマシンにより、ロールの回転数 400 rpm、ステージの移動速度 3 cm/秒、毛足押し込み長さ 0.4 mm でラビング処理を行った。次に、一対のラビング処理された基板の液晶配向膜を有するそれぞれの外縁に、直径 17  $\mu$ m の酸化アルミニウム球入りエポキシ樹脂接着剤をスクリーン印刷塗布した後、一対の基板を液晶配向膜面が相対するように、しかもラビング方向が直交するように重ね合わせて圧着し、接着剤を硬化させた。次いで、液晶注入口より一対の基板間に、ネマティック型液晶 (メルク社製、MLC-2001) を充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止し、基板の外側の両面に偏光板を、偏光板の偏光方向がそれぞれの基板の液晶配向膜のラビング方向と一致するように張り合わせ、液晶表示素子を作製した。得られた液晶表示素子の液晶の配向性は良好で、残像消去時間は 0.3 秒と極めて小さい値であった。結果を表 1 に示す。

【0048】実施例 2～9、比較例 1～2

合成例 2～9 で得られた重合体 (2)～(9) を用い、実施例 1 と同様に液晶配向剤を調製し、液晶表示素子の性能を評価した。結果を表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

	重合体	液晶配向性	残像消去時間(秒)
実施例 1	(1)	良 好	0.3
実施例 2	(2)	良 好	1
実施例 3	(3)	良 好	0.2
実施例 4	(4)	良 好	0.2
実施例 5	(5)	良 好	2
実施例 6	(6)	良 好	1
実施例 7	(7)	良 好	1
実施例 8	(2)/(8) (=80/20)	良 好	1
実施例 9	(2)/(9) (=70/30)	良 好	1
比較例 1	(8)	不 良	測定不可
比較例 2	(9)	良 好	8

(表中、実施例 8 および実施例 9 における重合体の比率は重量比である。)

【0050】

【発明の効果】本発明の液晶配向剤は、低温焼成が可能であり、液晶の配向性が良好で、液晶セルの印加時の残像消去時間が極めて短い液晶配向膜が得られる。本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、TN 型および STN 型液晶表示素子に好適に使用できる以外に、使用する液晶を選択することによ

り、SH (Super Homeotropic) 型、IPS (In-Plane Switching) 型、強誘電性および反強誘電性の液晶表示素子などにも好適に使用することができる。さらに、本発明の液晶配向剤を用いて形成した液晶配向膜を有する液晶表示素子は、種々の装置に有効に使用でき、例えば卓上計算機、腕時計、置時計、係数表示板、ワードプロセッサ、パーソナルコンピューター、液晶テレビなどの表示装置に用いられる。

---

フロントページの続き

(72) 発明者 六鹿 泰顕  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 松木 安生  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**